

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 766 475

(21) N° d'enregistrement national :

97 09283

(51) Int Cl⁶ : C 01 B 39/22, B 01 J 20/18

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 22.07.97.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 29.01.99 Bulletin 99/04.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : CECA SA SOCIETE ANONYME — FR.

(72) Inventeur(s) : PLEE DOMINIQUE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : ELF ATOCHEM SA.

(54) PROCEDE POUR L'OBTENTION DE CORPS GRANULAIRES EN ZEOLITE LSX A FAIBLE TAUX DE LIANT INERTE.

(57) On décrit un procédé d'obtention d'agglomérés de faujasite X comportant au moins 95 % de faujasite LSX, c'est-à-dire de rapport Si/ Al égal à 1, constituant l'adsorbant actif. L'aggloméré est formé à partir de zéolite LSX et d'un liant zéolitisable dont la transformation en zéolite active est obtenue par zéolitisation dans une liqueur sodiquelpotassique ou sodique.

FR 2 766 475 - A1



DESCRIPTION

La présente invention est relative l'obtention d'agglomérés de faujasites à faible rapport silicium / aluminium et à faible teneur en liant inerte.

La synthèse de la plupart des zéolites s'effectue principalement par nucléation et cristallisation de gels de silicoaluminates, dont le résultat est une zéolite en très petits cristaux. On parle à ce sujet de poudres. Mais ces poudres sont d'un emploi industriel malaisé et l'on préfère une forme agglomérée granulaire. Ces granulés, qu'ils soient sous forme de plaquettes, de billes ou d'extrudés, sont couramment constitués d'une poudre de zéolite, qui constitue l'élément actif et d'un liant destiné à assurer la cohésion des cristaux sous forme de grains. Ce liant n'a aucune propriété adsorbante, sa fonction étant de conférer au grain une résistance mécanique suffisante pour résister aux vibrations et aux mouvements auquel il est soumis au cours de ses divers emplois. On réalise ces granulés par empâtement de la poudre de zéolite avec une pâte argileuse, dans des proportions de l'ordre de 80 % de poudre pour 20 % de liant, puis mise en forme en billes, plaquettes ou extrudés, et traitement thermique à haute température pour cuisson de l'argile et réactivation de la zéolite.

Le résultat en est des corps zéolitiques dont la granulométrie est de quelques millimètres, et qui, si le choix du liant et la granulation sont faits dans les règles de l'art, présentent un ensemble de propriétés satisfaisantes, en particulier de porosité, de résistance mécanique, de résistance à l'abrasion. Les propriétés applicatives sont évidemment réduites dans le rapport de la poudre activé à la poudre et son liant inerte d'agglomération.

Divers moyens ont été proposés pour pallier cet inconvénient du liant d'être inerte quant aux performances adsorbantes, parmi lesquels, la transformation du liant, pour tout ou partie, en zéolite. Cette opération s'effectue facilement lorsqu'on utilise des liants de la famille de la kaolinite, préalablement calcinés à des températures comprises entre 500°C et 700°C. Une variante consiste à mouler des grains de kaolin et à les zéolitiser : son principe est exposé dans "ZEOLITE MOLECULAR SIEVES" de D.W. BRECK, John Wiley and Sons, NEW YORK. Cette technologie a été appliquée avec succès à l'obtention de grains de zéolite A ou X, constitués jusqu'à 95 % en poids de la zéolite elle-même et d'un résiduel de liant non transformé (voir à cet effet HOWELL, US 3,119,660). L'ajout d'une source de silice étant recommandé lorsque l'on veut obtenir une zéolite X ("ZEOLITE MOLECULAR SIEVES", BRECK, p. 320).

KUZNICKI et collaborateurs montrent dans US 4,603,040 que l'on peut transformer un aggloméré de kaolin en zéolite X de rapport Si/Al égal à 1 ;

néanmoins, la réaction pour être pratiquement complète, c'est-à-dire pour aboutir à la formation d'un grain constitué par environ 95 % de zéolite X, requiert environ 10 jours à 50°C, ce qui rend l'opération industriellement irréalisable. Si la réaction est menée en combinant une période de mûrissement de 5 jours à 40°C, suivie d'une 5 cristallisation à plus haute température, le solide résultant est constitué de 80 % de faujasite et de 15 % de zéolite A.

JP-05163015 (Tosoh Corp.) enseigne que l'on peut former des grains de zéolite X à rapport Si/Al faible, de l'ordre de 1 en mélangeant une poudre de zéolite X de rapport Si/Al = 1, avec du kaolin, de la potasse, de la soude et de la 10 carboxyméthylcellulose. On met en forme par extrusion. Les grains ainsi obtenus sont séchés, calcinés à 600°C pendant 2 heures puis immersés dans une solution de soude et de potasse à 40°C pendant 2 jours.

Ces deux documents enseignent que l'on peut préparer des solides résistants mécaniquement, constitués pour partie majoritaire de zéolite X dont le rapport 15 Si/Al est sensiblement inférieur à celui des zéolites X classiquement fabriquées par la voie gel dont le rapport Si/Al est compris entre 1,1 environ et 1,5. Néanmoins, les procédés associés sont lourds et pèchent, soit par la durée excessive de réaction, soit par le nombre d'étapes mises en jeu. On peut craindre, d'autre part, que le 20 traitement thermique tel que revendiqué dans JP 05-163015, après l'étape de mise en forme, ne contribue à l'amorphisation du grain et que la digestion caustique qui suit ait pour objet de la recristalliser, ce qui expliquerait la lenteur du procédé.

Dans la présente demande, on réservera la dénomination LSX (mise pour Low Silica X) au pôle des zéolites X à faible rapport Si/Al, à savoir les zéolites X à rapport Si/Al = 1, en acceptant des écarts expérimentaux raisonnables autour de 25 cette valeur unitaire, les valeurs inférieures correspondant très certainement à des imprécisions de la mesure, et les valeurs supérieures à la présence d'inévitables impuretés à plus forte teneur en silice. On montre ici que l'on peut préparer des corps zéolitiques constitués d'au moins 95 % de zéolite ayant un rapport Si/Al égal à 1, grâce à la mise en oeuvre d'un procédé beaucoup plus simple et plus rapide qui 30 consiste en :

- a) l'agglomération une poudre de zéolite LSX avec un liant argileux contenant au moins 80 % d'une argile zéolitisable,
- b) la mise en forme du mélange obtenu sous a),
- c) son séchage à basse température, puis sa calcination à une température 35 de 500 - 600°C,
- d) la mise en contact du produit solide résultant de c) avec une solution aqueuse caustique,
- e) le lavage, le séchage et l'activation à une température de 500 - 600°C.

La zéolitisation du liant se produit au cours de l'étape d), par action de la solution caustique qui doit être au moins 0,5 molaire, et qui peut être une solution de soude et de potasse dans laquelle la potasse est présente à une teneur maximum de 30% molaire (par rapport à l'ensemble soude + potasse). Il peut être avantageux 5 d'utiliser une solution de soude. On procède à une température suffisante pour obtenir une vitesse de zéolitisation raisonnable.

L'argile zéolitisable appartient à la famille de la kaolinite, de l'halloysite, de la nacrite ou de la dickite. On utilise très simplement le kaolin.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

10

EXEMPLE 1 : Préparation d'une faujasite LSX en présence de potasse

On synthétise une zéolite de type faujasite LSX, de rapport Si/Al = 1, en mélangeant les solutions suivantes :

Solution A :

15

On dissout 136 grammes de soude, 73 grammes de potasse(exprimée en pur) dans 280 grammes d'eau. On porte à ébullition entre 100-115°C, puis l'on dissout 78 grammes d'alumine. Une fois la dissolution effectuée, on laisse refroidir et on complète avec de l'eau jusqu'à 570 grammes pour tenir compte de l'eau évaporée.

20

Solution B :

25

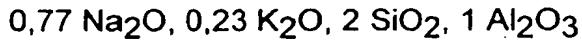
On mélange 300 grammes d'eau et 235,3 grammes de silicate de soude (25,5 % en SiO₂ ; 7,75 % en Na₂O) sous légère agitation. On ajoute la solution de silicate dans la solution d'aluminate en environ 2 minutes sous forte agitation au moyen d'une turbine défloculeuse de type RAYNERI tournant à 2500 tours / minute (vitesse périphérique = 3,7 m/s), puis on abandonne le gel formé à 60°C pendant 24 heures sans agitation. Après ce laps de temps, on observe une décantation importante, caractéristique du processus de cristallisation. On opère alors une filtration puis un lavage avec environ 15 ml d'eau par gramme de solide. Celui-ci est ensuite mis à sécher à 80°C en étuve. La composition du gel de synthèse est :

30



35

L'analyse chimique du solide résultant de la synthèse fournit une composition :



L'analyse par diffraction par rayons X confirme que la poudre formée est constituée de faujasite pratiquement pure, accompagnée de traces de zéolite A dont

la teneur est estimée à moins de 2 %. Une mesure de capacité d'adsorption de toluène est effectuée, après calcination à 550°C pendant 2 heures, sous atmosphère inerte : on trouve une capacité adsorbée de 22,5 % à 25°C et sous une pression partielle de 0,5.

5

EXEMPLE 2 : préparation d'une LSX agglomérée

Une partie de la poudre est mise en forme en mélangeant 42,5 grammes (exprimés en équivalent calciné), 7,5 grammes d'une argile fibreuse (exprimés en équivalent calciné), 1 gramme de carboxyméthylcellulose et l'eau adéquate pour pouvoir procéder à une extrusion sous forme d'extrudés de 1,6 mm de diamètre et d'environ 4 mm de long. Les extrudés sont mis à sécher à 80°C et sont ensuite calcinés à 550°C pendant 2 heures sous atmosphère inerte.

10

EXEMPLE 3 : Préparation d'une LSX agglomérée à faible taux de liant inerte selon l'art antérieur

On utilise la poudre de zéolite LSX de l'exemple 1 en l'agglomérant, avec un mélange d'une argile de type montmorillonite (15 %), d'une argile de type kaolin (85 %), d'un peu de carboxyméthylcellulose et d'eau. L'extrusion achevée, on effectue un séchage à 80°C et une calcination à 600°C pendant 2 heures, sous atmosphère inerte exempte de vapeur d'eau.

On prépare une solution contenant 16,7 grammes de soude en pastilles, 7,7 grammes de potasse (exprimés en pur), dans 100 ml d'eau. On immerge 10 grammes de grains de zéolite fraîchement calcinés dans 17 ml de cette solution et l'ensemble est porté à 95°C, sans agitation.

Des prélèvements de solide sont effectués après 3, 6 et 24 heures, afin de suivre l'évolution de la cristallinité en fonction du temps. Chacun de ces prélèvements est lavé par immersion dans de l'eau à raison de 20 ml/g ; 4 lavages sont réalisés.

On effectue les mesures de capacité d'adsorption de toluène dans les conditions précédemment décrites et l'on trouve les valeurs suivantes :

LSX agglomérée	
(non traitée NaOH + KOH)	18,2 %
LSX agglomérée	
(traitée NaOH + KOH, 3h de réaction)	21,7 %
LSX agglomérée	
(traitée NaOH + KOH, 6 h de réaction)	21,6 %
LSX agglomérée	
(traitée NaOH + KOH, 24 h de réaction)	21,6 %

35

Les diagrammes de rayons X montrent essentiellement la présence de faujasite, avec quelques traces de zéolite A en quantité semblable à ce qui était mesuré sur la poudre avant agglomération. L'analyse chimique conduit à un rapport Si/Al global de 1,04, correspondant à l'objectif recherché. Le rapport Si/Al mesuré par R.M.N. du silicium est égal à 1,01 et correspond au rapport du réseau cristallin.

On démontre ainsi que l'on peut obtenir des grains de LSX dont la teneur en zéolite de type faujasite est au moins de 95 %, sur la base des capacités d'adsorption. On démontre par la même occasion que la réaction peut être rapide (moins de 3 heures), qu'elle n'exige pas de période de mûrissement, et quelle ne nécessite pas 10 d'agent porogène en grande quantité, comme revendiqué dans US 4,603,040.

EXEMPLE 4 : Préparation d'une LSX agglomérée à faible taux de liant inerte selon l'invention

On utilise la poudre de zéolite LSX de l'exemple 1 en l'agglomérant, avec un 15 mélange d'une argile de type montmorillonite (15 %), d'une argile de type kaolin (85 %), d'un peu de carboxyméthylcellulose et d'eau. L'extrusion achevée, on effectue un séchage à 80°C et une calcination à 600°C pendant 2 heures, sous atmosphère inerte exempte de vapeur d'eau.

On immerge 10 grammes de ces agglomérés dans 17 ml d'une solution de 20 soude à 220 g/l pendant 3 heures à 95°C. Les agglomérés sont ensuite successivement quatre fois lavés par immersion dans de l'eau à raison de 20 ml/g .

On effectue les mesures de capacité d'adsorption de toluène dans les conditions précédemment décrites et l'on trouve les valeurs suivantes :

LSX agglomérée (non traitée)	18,2 %
LSX agglomérée (traitée NaOH)	22,4 %

On rapproche cette dernière valeur à celle de la LSX agglomérée de l'exemple 4

LSX agglomérée (traitée NaOH/KOH)	21,7 %
--------------------------------------	--------

Il s'agit là de résultats qui traduisent la bonne efficacité des corps zéolitiques selon l'invention, et qui reflètent aussi une meilleure cristallinité de la LSX obtenue par zéolitisation à la soude. Le spectre R.M.N. du silicium montre que le rapport Si/Al 35 est égal à 1,01 dans le réseau cristallin. Ces corps zéolitiques avec une capacité d'adsorption de toluène supérieure à 21,5% à 25°C sont également des objets de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Un procédé pour l'obtention de corps zéolitiques constitués d'au moins 95% de zéolite LSX, comprenant les opérations suivantes :

5 - a) agglomération d'une poudre de zéolite LSX avec un liant argileux contenant au moins 80 % d'une argile zéolitisable,

- b) mise en forme du mélange obtenu sous a),

- c) séchage à basse température, puis calcination à une température de 500°C à 600°C

10 - d) mise en contact du produit solide résultant de c) avec une solution aqueuse caustique au moins 0,5 molaire,

- e) lavage, séchage et activation à une température de 500-600°C.

15 2. Procédé selon la revendication 1, dans laquelle la solution caustique est une solution de soude et de potasse dans laquelle la potasse est présente à une teneur maximum de 30% molaire (par rapport à l'ensemble soude + potasse)

20 3. Procédé selon la revendication 1, dans laquelle la solution caustique est une solution de soude.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant zéolitisable appartient à la famille de la kaolinite, de l'halloysite, de la nacrite ou de la dickite.

25 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant zéolitisable est le kaolin.

6. Des corps zéolitiques constitués d'au moins 95% de zéolite LSX, tels qu'on les obtient selon le processus de la revendication 1, avec une capacité d'adsorption de toluène au moins égale à 21,5 %.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

2766475

N° d'enregistrement national

FA 546874
FR 9709283

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP 0 196 043 A (AIR PROD & CHEM) * revendication 4 * & US 4 603 040 A ---	1
A	DE 24 46 974 A (GRACE W R & CO) * revendication 1 * ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9235 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 92-288774 XP002062624 & JP 04 198 011 A (TOSOH CORP) , 17 juillet 1992 * abrégé *	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9431 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J01, AN 94-252505 XP002062622 & JP 06 183 725 A (TOSOH CORP) , 5 juillet 1994 * abrégé *	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9239 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 92-316846 XP002062621 & DD 299 635 A (CHEM BITTERFELD-WOLFEN AG) , 30 avril 1992 * abrégé *	1
		-/-
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C01B B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
21 avril 1998		Clement, J-P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

tabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2766475

N° d'enregistrement
nationalFA 546874
FR 9709283

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9330 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 93-239799 XP002062623 & JP 05 163 015 A (TOSOH CORP) , 29 juin 1993 * abrégé *</p> <p>-----</p>	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
2		
	Date d'achèvement de la recherche 21 avril 1998	Examinateur Clement, J-P
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

